

## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-48748

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>G 01 N 5/02  
G 21 C 19/46

識別記号

A  
Z

庁内整理番号

7172-2G  
7055-2G

⑭ 公開 平成3年(1991)3月1日

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全7頁)

⑮ 発明の名称 Ru濃度センサ及びRu検出システム

⑯ 特 願 平1-183790

⑰ 出 願 平1(1989)7月18日

⑱ 発 明 者 新 井 祐 子 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 本 田 卓 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外1名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

Ru濃度センサ及びRu検出システム

## 2. 特許請求の範囲

1. 有機膜を電極表面に備えた振動子を用いたRu濃度検出用のRu濃度センサ。
2. 有機膜が合成樹脂であり、該合成樹脂が、ポリオレフィン、ポリビニル系樹脂又はシリコン系樹脂から選ばれたものであることを特徴とする請求項1記載のRu濃度センサ。
3. 有機膜を電極表面に備えた振動子をRu濃度センサとして用いて、RuO<sub>3</sub>濃度を前記センサの周波数変化によって検出することを特徴とするRu検出システム。
4. 有機膜を電極表面に備えた振動子をRu濃度センサとして用いて、RuO<sub>3</sub>濃度を検出するものであって、前記有機膜上でRuO<sub>3</sub>をRuO<sub>2</sub>として還元沈着させることによる重量増加を、振動子の共鳴周波数の変化としてとらえ、RuO<sub>3</sub>濃度として検出することを特徴とするRu検出システム。

5. 有機膜を電極表面に備えた振動子からなるRu濃度センサを2つ備え、1つを被測定環境に、他の1つを有機膜を介してRuO<sub>3</sub>を除去した環境に置くことにより、2つの振動子の周波数変化の差から、被測定環境におけるRuO<sub>3</sub>濃度を測定することを特徴とするRu検出システム。
6. 有機膜を電極表面に備えた振動子を用いたRu濃度センサ、周波数カウンタ及び周波数変化の微分計算ユニットを配備したRuO<sub>3</sub>濃度測定装置。
7. 原子燃料再処理プラントにおける、硝酸水溶液中あるいは蒸気相中のRuO<sub>3</sub>濃度を検出するシステムにおいて、有機膜を電極表面に備えた振動子を用い、RuO<sub>3</sub>をRuO<sub>2</sub>として還元沈着させることによる重量増加を前記振動子の共鳴周波数の変化としてとらえ、RuO<sub>3</sub>濃度として検出することを特徴とするRu検出システム。
8. 硝酸溶液の減圧沸騰によって、使用済原子燃料を処理する原子燃料再処理プラントにおいて、前記硝酸溶液中あるいは蒸気相中のRuO<sub>3</sub>を感知する有機膜を電極表面に設けた振動子を用い、

共鳴周波数変化から前記  $\text{RuO}_4$  濃度を検出する装置を備えたことを特徴とする原子燃料再処理プラント。

9. 使用済原子燃料を硝酸溶液にて溶解する燃料溶解槽、前記原子燃料を溶解した硝酸溶液よりウラン及びプルトニウムを分離した後の廃液を濃縮する廃液蒸発缶、前記廃液蒸発缶から分離された硝酸溶液を蒸留する酸回収蒸発缶、該硝酸溶液から本プロセスにおいて再使用する硝酸に精製する酸回収精留塔、及び高レベルあるいは低レベル放射性廃液を貯蔵する廃液貯槽とを備えた原子燃料再処理プラントにおいて、前記溶解槽、廃液蒸発缶、酸回収蒸発缶、酸回収精留塔及び廃液貯槽の少なくとも1つに、 $\text{RuO}_4$  を感知する有機膜を電極表面に設けた振動子を用い、共鳴周波数変化から前記  $\text{RuO}_4$  濃度を検出する装置を備えたことを特徴とする原子燃料再処理プラント。

10. 使用済原子燃料を硝酸溶液にて溶解する燃料溶解槽、前記原子燃料を溶解した硝酸溶液より

ウラン及びプルトニウムを分離した後の廃液を濃縮する廃液蒸発缶、前記廃液蒸発缶から分離された硝酸溶液を蒸留する酸回収蒸発缶、該硝酸溶液を再使用する硝酸に精製する酸回収精留塔、及び高レベルあるいは低レベルの放射性廃液を貯蔵する廃液貯槽とを備えた原子燃料再処理プラントにおいて、前記溶解槽、廃液蒸発缶、酸回収蒸発缶、酸回収精留塔及び廃液貯槽の少なくとも1つに  $\text{RuO}_4$  を感知する有機膜を電極表面に設けた振動子を用い、共鳴周波数変化から前記  $\text{RuO}_4$  濃度を検出する装置を備え、かつ前記廃液蒸発缶、酸回収精留塔の少なくとも1つに硝酸溶液の減圧沸騰装置を設けたことを特徴とする原子燃料再処理プラント。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔産業上の利用分野〕

本発明は、 $\text{Ru}$  濃度センサ及びそれを用いた  $\text{Ru}$  検出システムに係り、特に、原子燃料再処理プラントにおける  $\text{RuO}_4$  を検出・測定するシステムに関する。

#### 〔従来の技術〕

従来、 $\text{RuO}_4$  の分析法については、アナリティカ・ケミストリー、第33巻(1961年)第886~888頁(Anal. Chem. Vol. 33 (1961) P. 886~888)において論じられている。

これによると、液中の  $\text{RuO}_4$  の分析には、試料液中の  $\text{RuO}_4$  を四塩化炭素 ( $\text{CCl}_4$ ) にて溶媒抽出し、 $\text{RuO}_4$  のみを分離し、これを比色分析法あるいは誘導プラズマ発光分析 (ICP) 法等により定量分析するという方法が一般的にとられている。気相中の  $\text{RuO}_4$  の分析も、そのままの状態での分析は極めて困難であり、試料ガス中に窒素 ( $\text{N}_2$ ) ガスなどをキャリアガスとして吹込み、試料ガスを  $\text{CCl}_4$  に通じて、試料ガス中の  $\text{RuO}_4$  を  $\text{CCl}_4$  にトラップした後、これを ICP 等により定量するといった方法がとられる。

但し、この方法によると気相中の  $\text{RuO}_4$  を系外に追い出すため、系内の  $\text{RuO}_4$  の気液平衡をかき乱され、液相から気相への  $\text{RuO}_4$  の新なる移行が生ずる可能性があり、実際に気相中に存在していた  $\text{RuO}_4$ 、

量よりも、多く見られる可能性がある。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

上記従来技術は、液相、気相中ともに実環境から試料中の  $\text{RuO}_4$  をいったん  $\text{CCl}_4$  中に抽出する分離操作が必須であり、また、分離された  $\text{RuO}_4$  を比色分析法あるいは ICP にて分析するために分離液を前述の分析のための装置にセットする必要があるため、ある系の  $\text{RuO}_4$  をその場でその時点にて直接測定し、定量分析するという点については配慮されておらず、しかも、バッチ式の測定であったので連続測定には難点があり、 $\text{RuO}_4$  の濃度を時々刻々とモニタすることができないという問題点があった。

また、 $\text{RuO}_4$  を  $\text{CCl}_4$  にて抽出する方法は、 $\text{CCl}_4$  の安定性から温度が約  $80^\circ\text{C}$  を超えると分解するため、室温付近の操作が安全であり、室温以上の高温とりわけ約  $80^\circ\text{C}$  以上では適用できないという問題点があった。

さらに、分離操作後の定量分析法としては ICP が最も一般的に行われているが、 $\text{Ru}$  としての検

出感度は $0.05\text{mg/l}$ であり、ICPを適用しても、 $0.05\text{mg/l}$ 以下のRuを検出することができないという問題点があった。

例えば、原子燃料再処理プラントのように、硝酸溶液中に存在する使用済の原子燃料から生ずる核分裂生成物のなかのRu化合物が、酸化されて前記硝酸溶液中あるいは蒸気相中に $\text{RuO}_4$ として存在すると、構造材料であるステンレス鋼の腐食が著しく加速される懸念があり、前記 $\text{RuO}_4$ 濃度を検出することは前記再処理プラントの保守・管理の点から重要な技術課題といえる。

しかし、前記従来技術では実環境中における前記 $\text{RuO}_4$ 濃度をリアルタイムでその場で測定することができないという問題点があった。しかも、前記ステンレス鋼の腐食に対しては、 $10^{-3}\text{ppm}$ のオーダの $\text{RuO}_4$ の影響をも考慮することでより安全性が向上すると考えられるが、前記従来技術では検出感度に問題があった。

本発明は、 $\text{RuO}_4$ 濃度を「その場」で高感度（ $\sim 10^{-6}\text{g}$ ）に検出する濃度センサ並びに検出シス

テムを提供とすることを目的とし、さらにリアルタイムでの $\text{RuO}_4$ 濃度モニタリング装置を備えたプラントを提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的を達成するために、本発明では、 $\text{RuO}_4$ 濃度検出用の $\text{Ru}$ 濃度センサとして、有機膜を電極表面に備えた振動子、特に水晶振動子を用いたものであり、また、 $\text{Ru}$ 検出システムとして、上記 $\text{Ru}$ 濃度センサを用いて $\text{RuO}_4$ の濃度を検出することとしたものである。そして、上記 $\text{Ru}$ 検出システムにおいては、振動子の電極表面に備えた有機膜で $\text{RuO}_4$ を $\text{RuO}_2$ に還元し沈着させることによる重量増加を、前記水晶振動子の共鳴周波数の変化としてとらえ、 $\text{RuO}_4$ 濃度として検出することとしたものである。また、前記 $\text{Ru}$ 検出システムに用いる $\text{RuO}_4$ 濃度測定装置としては、有機膜を電極表面に備えた振動子を用いた $\text{Ru}$ 濃度センサ、周波数カウンタ及び周波数変化の微分計算ユニットを配備することとしたものである。

さらに、上記の他の目的を達成するために、本

発明の原子燃料再処理プラントとしては、硝酸溶液の減圧沸騰によって、使用済原子燃料を処理する原子燃料再処理プラントにおいて、前記硝酸溶液中あるいは蒸気相中の $\text{RuO}_4$ を感知する有機膜を電極表面に設けた振動子を用い、共鳴周波数変化から前記 $\text{RuO}_4$ 濃度を検出する装置を備えることとしたものである。

次に、本発明を詳しく説明する。

本発明では振動子の共鳴周波数変化（ $\Delta f$ ）が電極の重量変化（ $\Delta m$ ）に比例するという原理を用いている。この関係を(1)式に示す。

$$\Delta f = \frac{f^3}{S p K f} \Delta m \quad (1)$$

ここに、S：電極面積、p：水晶密度、K f：周波数定数、f：共鳴周波数

電極は通常、金あるいは銀が用いられているが、この表面に有機膜を塗布する。有機膜を $\text{RuO}_4$ を含む環境に置くと、 $\text{RuO}_4$ は有機膜により還元され、 $\text{RuO}_2$ が生成、沈着する。この沈着速度は $\text{RuO}_4$ の濃度に比例する。したがって、 $\Delta f$ の時間に対する

変化（微分値）をとることにより、 $\text{RuO}_4$ の濃度を知ることができる。

上記の有機膜としては、通常合成樹脂膜が用いられ、特に、ポリエチレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル等のビニル系樹脂及びシリコン系樹脂が好適に用いられる。

〔作 用〕

$\text{RuO}_4$ は極めて酸化性の強い化学物質であるため、有機物を接触すると、相手を酸化する過程で自己還元し、 $\text{RuO}_2$ なる安定酸化物として固着する性質を有する。したがって、電極は沈着により重量増加し、それによっても水晶振動子の共鳴周波数が変化することになる。前記したように、周波数変化（ $\Delta f$ ）は重量増加（ $\Delta m$ ）に比例するので、 $\Delta f$ の時間変化から、 $\text{RuO}_4$ の生成量ひいては $\text{RuO}_4$ 濃度を知ることができる。

ところで、この周波数変化は周波数カウンタによりとらえることができ、さらに共鳴周波数との差分ならびに時間変化は別途、微分計算ユニットを備えれば計算が可能である。この周波数変化は

1つの水晶振動子を用いれば計算し得るが、次のように2つを用いる方式をとると一層、精度よく計測できる。即ち、1つは $\text{RuO}_4$ を含む被測定環境に、他の1つは $\text{RuO}_4$ を有機膜等により除去した環境に置く。このようにして両者の周波数変化の差分をとると、 $\text{RuO}_4$ 以外の影響、たとえば、水分の吸着等の汚染や、電極上有機膜の劣化、あるいは温度変化にともなう周波数変化を相殺することができ、 $\text{RuO}_4$ の還元にともなう、有機膜上への $\text{RuO}_4$ 沈着重量分のみを検出できる。

更に、 $\text{RuO}_4$ 濃度検出系にコンピュータによるデータ処理系を加えることにより、一定時間毎の $\text{RuO}_4$ 濃度のモニタだけでなく、任意期間における $\text{RuO}_4$ 量を算出することができ、 $\text{RuO}_4$ による材料損傷の度合が予測されたとともに、効率の良い防食対策を施す指標とすることができる。

振動子としては、水晶振動子が好ましいが、他に圧電素子が用いられる。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を図面により説明するが、

$\text{RuO}_4$   $1.3 \times 10^{-8} \text{ g/cm}^2/\text{Hz}$ に相当する。

$\text{RuO}_4$ は分子量の比が  $\text{RuO}_4/\text{RuO}_2 = 165.07/133.7$  であるので、得られた $\text{RuO}_2$ 量に  $165.07/133.7$  を掛けた値が $\text{RuO}_4$ 量に相当する。また、得られた $\text{RuO}_2$ と $\text{RuO}_4$ のモル数は等しいので、得られた $\text{RuO}_2$ 量をモル濃度表示すれば、これは $\text{RuO}_4$ のモル濃度を表わしているものと同じである。

また、コンピュータ8により周波数変化を $\text{RuO}_4$ あるいは $\text{RuO}_4$ の重量に換算し、更に被測定系の容量と水晶振動子の面積から濃度が算出され、一定時間毎の $\text{RuO}_4$ 濃度がディスプレイに表示され、同時にプリンタに印字される。

本実施例によれば、被測定系から試料をサンプリングすることなく、 $\text{RuO}_4$ 濃度を実環境中でその場で測定でき、且つ $\text{RuO}_4$ 濃度のリアルタイムでのモニタリングが可能となる。

#### 実施例2

第3図は2つの水晶振動子を用いた例である。1つは $\text{RuO}_4$ を含む被測定対象の環境に設置してあ

本発明はこれらに限定されない。

#### 実施例1

第1図は $\text{Ru}$ 濃度センサの断面図である。第1図に示される水晶振動子5の水晶板1として、例えばATカット、共鳴周波数4.19 MHz、周波数定数  $1.67 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Hz}$  のものを用いて、ルテニウム四酸化物 ( $\text{RuO}_4$ ) を含む環境中に設置し、第2図に示されるような周波数測定装置の周波数カウンタ7より、水晶振動子5の周波数を計測する。

水晶振動子5をスピナー上に固定し、この表面にポリエチレンの溶融液を滴下し、回転塗布し乾燥させ、ポリエチレン膜を形成する。ポリエチレン膜を形成させた水晶振動子を $\text{RuO}_4$ を含む環境中に暴露するとポリエチレン膜上に $\text{RuO}_4$ が還元されてルテニウム二酸化物 ( $\text{RuO}_2$ ) の固体として吸着し、吸着した $\text{RuO}_2$ 量に対応した分だけ、水晶振動子5の周波数が増加する。この周波数変化を測定することにより、 $\text{RuO}_4$ の量を定量することができる。

この水晶振動子の場合、周波数変化1 Hz当り

る。他の1つは有機膜で全体をおおわれたチャンパー内に設置してある。 $\text{RuO}_4$ はこの有機膜で除去されるので、チャンパー内は $\text{RuO}_4$ のみ除去され、他の環境因子は外部と同じになっている。この2つの振動子の周波数変化を同時に測定すると、差分は $\text{RuO}_4$ の影響のみとなる。この差を周波数カウンタで測定することにより $\text{RuO}_4$ 濃度を計測できる。

本実施例によれば、水晶振動子を1つ用いる方式よりもさらに精度のよい $\text{RuO}_4$ 濃度の検出が可能となる。

#### 実施例3

液相中の $\text{RuO}_4$ を検出する場合、第4図に示すように有機膜3を被測定系15の溶液18に接するように、水晶振動子5は固定板17にOリングにて固定し、さらに後方から少し真空引きをして密着させる。液面に接した水晶振動子5はエネルギー損失を考慮して、ネットワークアナライザ16により励振させる。ここでリード線4には高耐食性の材料例えばAu、Ptを用いる。

本実施例によれば、液相中の $\text{RuO}_4$ を検出するこ

とが可能となる。

#### 実施例 4

第5図は、実施例3と同様に、液相中の $\text{RuO}_4$ を検出するシステムを示す。電極2及びリード線4にAuあるいはPtを用いた水晶振動子5を被測定系15の溶液18の中に直径浸漬しネットワークアナライザ16により強励して励振させて、溶液中の $\text{RuO}_4$ 重量を周波数カウンタ7により測定する。

#### 実施例 5

第6図は本発明に係る原子燃料再処理プラントのシステムブロック図及び第7図は各機器からなる構成図である。使用済原子燃料はブロック図に示す工程を経て処理される。

使用済原子燃料は貯蔵池（図示せず）に入れられ、相当の期間貯蔵され、燃料中の放射能が減衰してから処理される。ステンレス鋼やジルカロイにより被覆された軽水炉用燃料の場合は、小片に切断し、溶解工程で溶解槽19にて酸化物燃料だけ溶解し被覆管は固体廃棄物として除去する。溶解は沸騰硝酸中で行われる。燃料溶解液は共除染

工程に送られ、ウラン、プルトニウムが溶解液より分離される。この分離は有機溶媒にて抽出され、ウラン、プルトニウムは有機相に移行し、核分裂生成物は水相に残留する。この水相は高放射性廃液処理工程へ送られる。

ウラン、プルトニウムを分離した後の高放射性廃液は濃縮するための廃液蒸発缶20に送られる。この蒸発缶20から分離された硝酸溶液からさらに廃液を除去するとともに硝酸を回収する蒸発缶21に送られる。この硝酸溶液から再使用する硝酸として精製する酸回収精留塔22に送られ、回収された硝酸は再使用される。前述の硝酸溶液を回収した残渣は高レベル又は低レベルの放射性廃液を貯蔵する廃液貯槽に貯槽される。23は高レベル廃液貯槽である。

以上の燃料溶解槽19、廃液蒸発缶20、酸回収蒸発缶21、酸回収精留塔22及び廃液貯槽23の各機器は核分裂生成物の $\text{Ru}$ イオンを含み、腐食が促進されるので、実施例1、2、3及び4と同様に $\text{RuO}_4$ 検出装置が設けられる。この $\text{RuO}_4$ 検出装

置には第1図に示すセンサが用いられる。いずれの機器も硝酸溶液を入れるオーステナイト系ステンレス鋼からなる容器となっているので、この硝酸溶液中あるいは硝酸蒸気中に $\text{RuO}_4$ を検出するセンサが設けられる。

以上のように、各機器に $\text{RuO}_4$ 検出装置を設けることにより各機器における腐食の度合いが予測され、各機器の防食を実施する指標となり効率のよい防食が図られる。核分裂生成物の $\text{Ru}$ は放射能を有するので、その取扱いが問題であるので分析の試料採取には特別な装置が必要となるが、本実施例では試料の採取が必要ない。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、高感度で $\text{RuO}_4$ 濃度を「その場」で検出することができる。この方式を原子燃料再処理プラントに適用すれば、プラント内における $\text{Ru}$ の挙動をとらえ、同プラントの健全性向上に効果的である。また、 $\text{RuO}_4$ による材料損傷に対する対策も効果的に実施できる。

更に、本発明により、被測定系が減圧された系

であっても支障なく $\text{RuO}_4$ 濃度測定ができるので、硝酸溶液の減圧沸騰によって使用済原子燃料を処理する場合に好適である。また、本発明は試料をサンプリングすることなく、その場で $\text{RuO}_4$ 濃度を測定できるので、試料の採取が困難な、放射能を有する環境において好適な $\text{RuO}_4$ 濃度検出法である。

更に、本発明によると $\text{RuO}_4$ 濃度を従来になく高感度で「その場」で検出できることから、例えば使用済原子燃料再処理プラントにおいて、特に厳しい腐食環境になり得る、燃料溶解槽、廃液蒸発缶、廃液濃縮缶、廃液貯槽、硝酸回収蒸発缶、硝酸回収精留塔等に適用すれば、これらの機器の防食対策を効果的に実施できるので、腐食による障害が回避され、原子燃料再処理プラントの操業の安定化につながり、信頼性の高い原子燃料再処理プラントとなる。

#### 4. 図面の簡単な説明

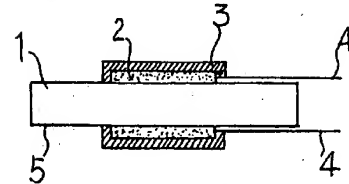
第1図は本発明の $\text{Ru}$ 濃度センサを示す断面図、第2図は測定システムの一例を示す回路図、第3図は水晶振動子を2つ用いた方式による測定シス

テムの一例を示す全体構成図、第4図及び第5図は液相中のRuO<sub>4</sub>検出システムの一部を示す全体構成図、第6図は本発明に係る使用済原子燃料の再処理プラントにおける処理工程図、第7図は再処理プラントの各機器システムを示す概略図である。

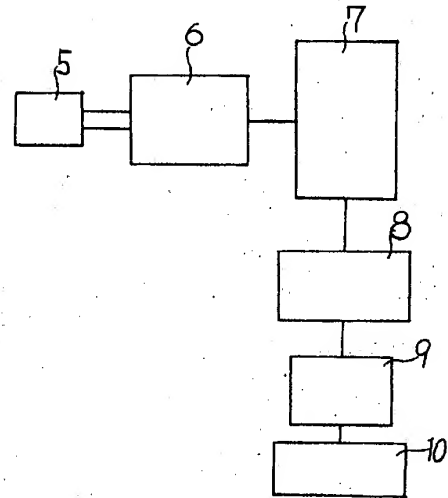
1…水晶板、2…電極、3…有機膜、4…リード線、5…水晶振動子、6…発振回路、7…周波数カウンタ、8…コンピュータ、9…ディスプレイ、10…プリンタ、11…有機膜チャンバ、12…D/Aコンバータ、13…レコーダ、14…電極、15…被測定室、16…ネットワークアナライザ、17…固定板、18…溶液、19…溶解槽、20…廃液蒸発缶、21…酸回収蒸発缶、22…酸回収精留塔、23…高レベル廃液貯槽

特許出願人 株式会社 日立製作所  
代理人 中 本 宏  
同 井 上 昭

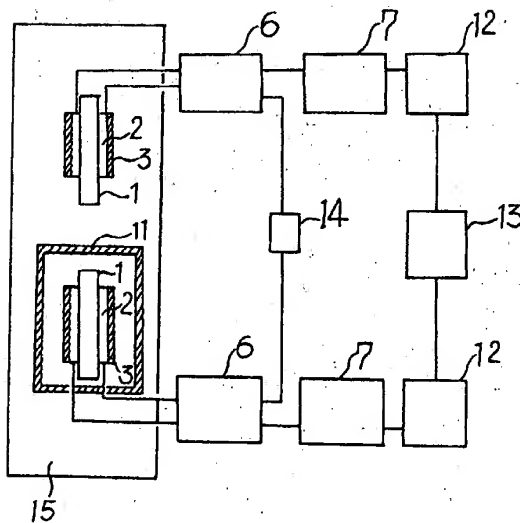
第1図



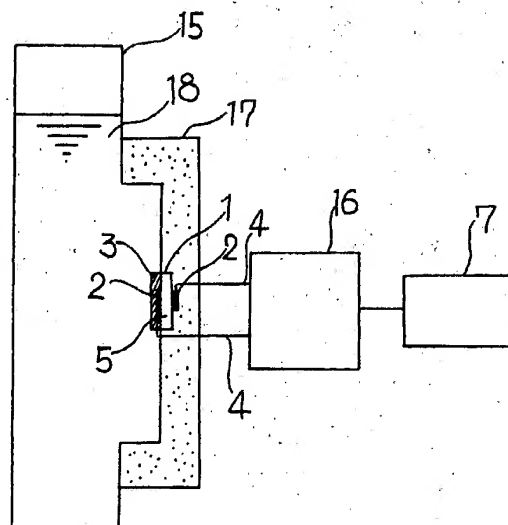
第2図



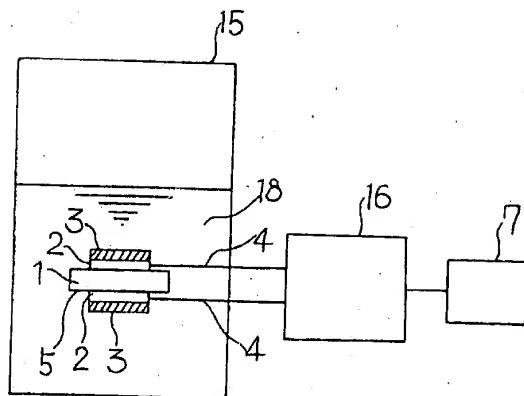
第3図



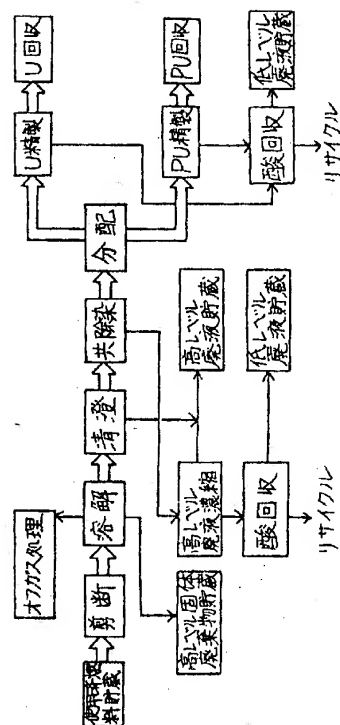
第4図



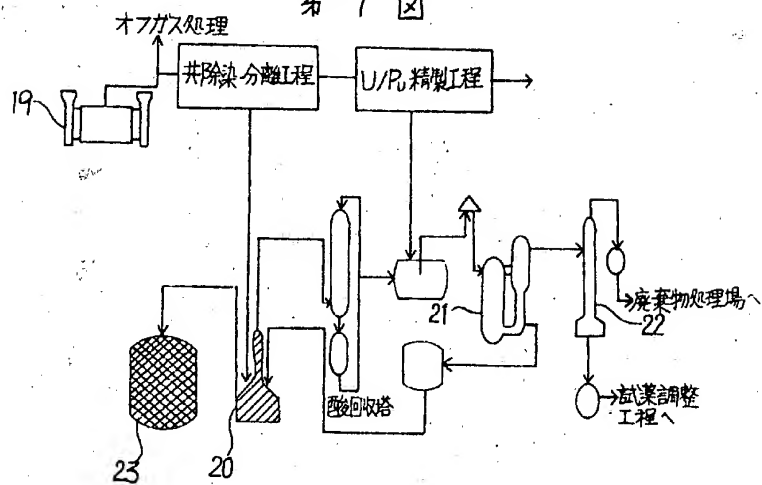
第 5 図



第 6 圖



第 7 圖



## End of Result Set



Generate Collection

L8: Entry 1 of 1

File: DWPI

Mar 1, 1991

DERWENT-ACC-NO: 1991-106301

DERWENT-WEEK: 199115

COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Ruthenium concn. sensor for detecting oxide concn. - consisting of organic membrane pref. synthesised resin e.g. polyolefin, provided on electrode surface

PRIORITY-DATA: 1989JP-0183790 (July 18, 1989)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 03048748 A	March 1, 1991	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): G01N 5/02; G21C 19/46

ABSTRACTED-PUB-NO: JP03048748A

## BASIC-ABSTRACT:

A Ru concn. sensor is claimed for detecting RuO<sub>4</sub> concn. using an oscillator where na organic membrane is provided on the surface of an electrode. The organic membrane is pref. made of a synthesised resin such as polyolefin, polyvinyl type resin or silicon type resin. Ru detection system where the above mentioned Ru concn. sensor is used for detecting the RuO<sub>4</sub> concn. from the frequency change of the sensor, where RuO<sub>4</sub> is reduced organic membrane the resulting wt increase is detected by the change of the resonance frequency of the oscillator. Ru concn. sensors are provided in duplicate and one is installed in the environments to be measured, and the other is installed in an environment from where RuO<sub>4</sub> is removed so taht the RuO<sub>4</sub> concn. in the environment to be measured is measured from the difference of the frequency change between two oscillators.

USE/ADVANTAGE - The RuO<sub>4</sub> concn. can be detected on the spot with high sensitivity. The sensor is useful for atomic fuel reprocessing plant.



Your reference No.: 150.0101 0101

(19) JAPAN PATENT BUREAU (JP)

(11) Japanese Laid-Open Patent No.:  
Heisei 3-48748

(12) OFFICIAL GAZETTE LAID-OPEN PATENT (A)

(43) Date of laying open: 3/1/1991

---

(51) Int. Cl. <sup>5</sup> : ID Code:	Intraoffice No.:
G 01 N 5/02	A 7172-2G
G 21 C 19/46	Z 7055-2G

Request for exam.: None No. of Claims: 10 (Total of 7 pages)

---

(54) Title of the invention: Ru concentration sensor and Ru detection system

(21) Application No.: Heisei 1-183790

(22) Application Date: July 18, 1989 (Heisei 1)

(72) Inventor: Y. ARAI  
c/o Hitachi Seisakusho K.K., Hitachi Lab.  
4026 Kuji-Cho, Hitachi-Shi, Ibaragi-Ken

(72) Inventor: T. HONDA  
c/o Hitachi Seisakusho K.K., Hitachi Lab.  
4026 Kuji-Cho, Hitachi-Shi, Ibaragi-Ken

(71) Applicant: HITACHI SEISAKUSHO K.K.  
6, 4-Chome, Kanda-Surugadai,  
Chiyoda-Ku, Tokyo-To

(74) Agent: H. NAKAMOTO, Patent Agent and 1 other

## SPECIFICATION

**1. Title of the invention:**

Ru concentration sensor and Ru detection system

**2. Patent Claims:**

1. An Ru concentration sensor for detection of  $\text{RuO}_4$  concentration that has an oscillator provided with an organic membrane on the electrode surface.
2. Ru concentration sensor of Claim 1, in which the organic membrane is made of a synthetic resin and the said synthetic resin is selected from polyolefins, polyvinyl resins or silicone resins.
3. An Ru detection system in which an oscillator having an organic membrane provided on the electrode surface is used as an Ru concentration sensor and the  $\text{RuO}_4$  concentration is detected based on the frequency change of the said sensor.
4. An Ru detection system in which an oscillator having an organic membrane provided on the electrode surface is used as an Ru concentration sensor for detection of the  $\text{RuO}_4$  concentration and the weight change, due to the reduction of  $\text{RuO}_4$  and deposition as  $\text{RuO}_2$ , on the said organic membrane is observed as a resonance frequency change of the oscillator for detection of the  $\text{RuO}_4$  concentration.
5. An Ru detection system having two Ru concentration sensors consisting of an oscillator having an organic membrane on the electrode surface, one placed in the environment to be measured and the other placed in the environment from which the  $\text{RuO}_4$  was removed, and the  $\text{RuO}_4$  concentration in the environment to be measured is measured based on the difference in frequency change between the two oscillators.
6. An  $\text{RuO}_4$  concentration measuring device having an Ru concentration sensor using an oscillator with an organic membrane provided on the electrode surface, a frequency counter and a frequency change differential calculator.

7. Ru detection system for a system that detects the  $\text{RuO}_4$  concentration in an aqueous nitric acid solution or vapor tank at an atomic fuel reprocessing plant, in which an oscillator with organic membrane provided on the electrode surface is used, and the weight change due to reduction of  $\text{RuO}_4$  and deposition as  $\text{RuO}_2$  is detected as resonance frequency change of the said oscillator for the detection of the  $\text{RuO}_4$  concentration.
8. For an atomic fuel reprocessing plant for processing used atomic fuel by boiling a nitric acid solution in vacuum, an oscillator having an organic membrane, that detects the  $\text{RuO}_4$  in the vapor phase of the said nitric acid solution, provided on the electrode surface, is used, and which has a device that detects the  $\text{RuO}_4$  concentration based on the resonance frequency change.
9. For an atomic fuel reprocessing plant having a waste liquid evaporator vessel that concentrates the waste liquid after separation of uranium and plutonium from the nitric acid solution, with the atomic fuel dissolved in it, a fuel dissolution tank for dissolution of the used atomic fuel in the nitric acid solution, an acid recovery evaporator vessel that evaporates the nitric acid solution separated from the said waste liquid evaporator vessel, an acid recovery refining tower that refines the nitric acid that is reused in this process, from the said nitric acid solution, and a waste liquid storage tank that stores high-level or low-level radioactive waste liquid; an atomic fuel processing plant in which an oscillator having an  $\text{RuO}_4$ -sensing organic membrane provided on the electrode surface is used and which has a device that detects the  $\text{RuO}_4$  concentration from the change in resonance frequency, used in at least one of the said dissolution tank, waste liquid evaporator vessel, acid recovery evaporator vessel, recovery refining tower and waste liquid storage tank.
10. For an atomic fuel reprocessing plant having a fuel dissolution tank for dissolution of used atomic fuel in a nitric acid solution, a waste liquid evaporator vessel that concentrates the waste liquid after separation of uranium and plutonium from the nitric acid solution in which the said atomic fuel is dissolved, an acid recovery evaporator vessel that evaporates the nitric acid solution separated from the said waste liquid evaporator vessel, an acid recovery refining tower that refines the said nitric acid solution into nitric acid for reuse, and a waste liquid storage tank that stores high- or low-level radioactive waste liquid; an atomic fuel reprocessing plant in which an oscillator having an  $\text{RuO}_4$  sensing organic membrane provided on the electrode surface is used, and which has a device that detects the  $\text{RuO}_4$  concentration

from the change in resonance frequency, used in at least one of the said dissolution tanks, waste liquid evaporator vessel, acid recovery evaporator vessel, acid recovery refining tower and waste liquid storage tank and which has a vacuum boiling device for the nitric acid solution, provided to at least one of the said waste liquid evaporator vessel and acid recovery refining tower.

### **3. Detailed explanation of the invention**

#### **Areas of industrial application**

This invention relates to an Ru concentration sensor and an Ru detection system using the said Ru concentration sensor, and especially an RuO<sub>4</sub> detection/measuring system at an atomic fuel reprocessing plant.

#### **Conventional technology**

Conventionally, Analytical Chemistry, Vol. 33 (1961), pp. 886-888 discusses the analysis of RuO<sub>4</sub> (Anal. Chem. Vol. 33 (1961), pp 886-888).

According to the discussion, RuO<sub>4</sub> in a specimen liquid, is solvent-extracted with carbon tetrachloride (CCl<sub>4</sub>), only RuO<sub>4</sub> is separated, which is quantified by colorimetric analysis or induction plasma colorimetric analysis (ICP) in general. Analysis of RuO<sub>4</sub> in the gas phase is difficult under such conditions, so that nitrogen (N<sub>2</sub>) gas, etc., is blown into the specimen gas as a carrier and CCl<sub>4</sub> and RuO<sub>4</sub> in the specimen gas are trapped in CCl<sub>4</sub> and quantified by ICP, etc.

However, RuO<sub>4</sub> in the gas phase is removed in this method, so that the gas-liquid equilibrium of RuO<sub>4</sub> in the system is disturbed and new transfer of RuO<sub>4</sub> from the liquid phase to the gas phase could occur. As a result, the RuO<sub>4</sub> measured in the gas phase may be larger than the actual value.

#### **Problem this invention intends to solve**

The said conventional technology needs a separation operation that extracts RuO<sub>4</sub> once into CCl<sub>4</sub> from both liquid and gas phases and also needs setting of the separated RuO<sub>4</sub> onto a device for colorimetric analysis or ICP analysis, so that the direct measurement of RuO<sub>4</sub> of a certain system on site and in real time for quantification is not taken into consideration, i.e., it

is a batch method measurement, not a continuous measurement. Therefore, the  $\text{RuO}_4$  concentration could not be measured continuously.

Also, the method to extract the  $\text{RuO}_4$  with  $\text{CCl}_4$  cannot be applied at a temperature of  $80^\circ\text{C}$  or higher because  $\text{CCl}_4$  decomposes [sic!] at approximately  $80^\circ\text{C}$  or higher.

In addition, although ICP is more popular as a quantification after separation, the Ru concentration detected is 0.05 mg/L and even ICP fails to detect 0.05 mg/L or less Ru.

For example, when the Ru compound in nuclear fission products, generated from used atomic fuel and present in nitric acid solution at the atomic fuel processing plant, is oxidized and is present as  $\text{RuO}_4$  in the said nitric acid solution or vapor, then the corrosion of stainless steel, i.e., the structural material, can be accelerated. So that detection of  $\text{RuO}_4$  concentration is an important issue for maintenance and management of the said reprocessing plant. However, with conventional technology, the  $\text{RuO}_4$  concentration in the actual environment cannot be measured in real time. Also, if the effect of  $\text{RuO}_4$  at an order of  $10^{-2}$  ppm is taken into consideration, operational safety can be improved, but conventional technology has a detection sensitivity problem. This invention offers a concentration sensor and a detection system which detects the  $\text{RuO}_4$  concentration or site at a high sensitivity ( $\sim 10^{-8}$  g) and it also offers a real time  $\text{RuO}_4$  concentration monitoring device.

#### **Means to solve the problem**

For the above objective, an oscillator, having an organic membrane on the electrode surface, especially a crystal oscillator, is used in this invention as the Ru concentration sensor for  $\text{RuO}_4$  concentration detection and the said Ru concentration sensor is used for detection of the  $\text{RuO}_4$  concentration as the invention's Ru detection system. Weight change, due to the reduction  $\text{RuO}_4$  and deposition as  $\text{RuO}_2$  by the organic membrane applied to the oscillator's electrode surface, is taken as the change in resonance frequency of the said crystal oscillator for detection of the  $\text{RuO}_4$  concentration. The  $\text{RuO}_4$  concentration measuring device used in the said Ru detection system is provided with an Ru concentration sensor that uses an oscillator having an organic membrane on the electrode surface, a frequency counter and a differential calculator unit for calculating the frequency change.

In addition, for the above objective for an atomic fuel reprocessing plant that processes used atomic fuel, the atomic fuel reprocessing plant of this invention has a device that detects the  $\text{RuO}_4$  concentration from the resonance frequency change by use of an oscillator having an organic membrane for sensing  $\text{RuO}_4$  in a liquid-gas phase on the electrode surface.

Next, this invention is detailed below.

In this invention, the principle that the resonance frequency change ( $\Delta f$ ) is proportional to the weight change ( $\Delta m$ ) of the electrode is used. This relationship is

$$\Delta f = \frac{f^3}{5pKf} \Delta m \quad (1)$$

where, S: electrode area, p: crystal density, Kf: frequency constant, f: resonance frequency.

Normally, gold or silver is used for the electrode and the organic membrane is coated on its surface. When the organic membrane is placed in an  $\text{RuO}_4$ -containing environment, the  $\text{RuO}_4$  is reduced by the organic membrane and  $\text{RuO}_2$  is generated and deposits. The concentration of this deposit is proportional to the  $\text{RuO}_4$  concentration. Therefore, the  $\text{RuO}_4$  concentration can be obtained from the change of  $\Delta f$  over time (differential value).

Normally, a synthetic resin is used as the said organic membrane and especially polyolefin, such as polyethylene, etc., and a vinyl resin and silicone resin, such as polyvinyl chloride, etc., are preferred.

### **Function**

Since  $\text{RuO}_4$  is a chemical substance with a very strong oxidizing power, it becomes reduced in the process of oxidation of the other reactant part and it attaches itself as stable  $\text{RuO}_2$ , so that the weight of the electrode increases with the deposition and the resonance frequency of the crystal oscillator changes along with it. Since the frequency change is proportional to the weight change ( $\Delta m$ ), the  $\text{RuO}_4$  concentration and the amount of  $\text{RuO}_2$  generated can be determined from the time change of  $\Delta f$ .

Now, the frequency change can be measured by a frequency counter and the difference from the resonance frequency and the time change can be calculated by a differential calculator unit. This frequency change can be obtained with one crystal oscillator but can be measured more accurately by the use of two oscillators, as follows. That is, one oscillator is placed in the environment to be measured, that contains the  $\text{RuO}_4$  and the other oscillator is placed in an environment from which the  $\text{RuO}_4$  is removed by the organic membrane, etc. When the difference between two frequency changes is measured, the effect of a substance other than  $\text{RuO}_4$ , for example, contamination due to the adsorption of moisture, etc., degradation of the organic membrane or electrode or the frequency change due to temperature change can be compensated and only the weight of deposited  $\text{RuO}_2$  in the organic membrane due to reduction of  $\text{RuO}_4$  can be detected.

In addition, computer data processing added to the  $\text{RuO}_4$  concentration detection system can detect not only the amount of  $\text{RuO}_4$  at an optional time, but it can also monitor the  $\text{RuO}_4$  concentration for a set time, so that the degree of material damage due to  $\text{RuO}_4$  can be predicted as an effective corrosion prevention indicator.

A crystal oscillator is preferable for the oscillator, but sometimes a piezoelement is used.

### **Practical Examples**

Practical examples of this invention are explained below with the aid of figures, but the invention is not limited to these examples.

#### **Practical Example 1**

Figure 1 is a cross-section of an Ru concentration sensor. For example, crystal plate 1 of the crystal oscillator 5 in Figure 1, of an AT cut [sic], 4.18 MHz resonance frequency,  $1.67 \times 10^5$  cm-Hz frequency constant is used and it is placed in an environment containing ruthenium tetroxide ( $\text{RuO}_4$ ) for the measurement of the frequency of crystal oscillator with frequency counter 7 of the frequency measuring device of Figure 2.

Crystal oscillator 5 is fixed on a spinner and the polyethylene solution is titrated on it with rotary cooling. Then it is dried to form a polyethylene film. When the crystal oscillator with polyethylene film is exposed in an  $\text{RuO}_4$ -containing environment,  $\text{RuO}_4$  is reduced on the polyethylene film and deposited as solid ruthenium dioxide ( $\text{RuO}_2$ ). The frequency of crystal oscillator 5 changes in proportion to the attached  $\text{RuO}_2$ . The amount of  $\text{RuO}_2$  is measured based on this frequency change.

In the case of a crystal oscillator, a frequency change of 1 Hz corresponds to  $1.3 \times 10^{-17}$  g/cm<sup>3</sup>/Hz  $\text{RuO}_2$ .

Since the molecular weight ratio  $\text{RuO}_4/\text{RuO}_2 = 165.07/133.7$ , the amount of obtained  $\text{RuO}_2$  multiplied by  $165.07/133.7$  corresponds to the amount of  $\text{RuO}_4$ , since the number of moles of the obtained  $\text{RuO}_2$  and  $\text{RuO}_4$  are equal. The molar concentration of the amount of  $\text{RuO}_2$  displayed is equal to the molar concentration of  $\text{RuO}_4$ .

Conversion of the frequency change to the weight of the  $\text{RuO}_2$  or  $\text{RuO}_4$  is carried out by computer B and the concentration is calculated from the capacitance of the system to be measured and of the crystal oscillator. The  $\text{RuO}_4$  concentration per a set time is displayed on the display and printed simultaneously by the printer.

With this practical example, the  $\text{RuO}_4$  concentration is measured on-site in the actual environment without sampling of the specimen and the  $\text{RuO}_4$  concentration is monitored in real time.

### **Practical Example 2:**

Figure 3 is an example in which two crystal oscillators are used.

One oscillator is placed in the environment to be measured that contains  $\text{RuO}_4$  and the other is placed in a chamber that is covered by the organic membrane. Since the  $\text{RuO}_4$  is removed by the organic membrane, only  $\text{RuO}_4$  is removed from the chamber and the other environmental factors are the same as that of the outside. When the frequency changes of these two oscillators are measured simultaneously, the difference is solely the effect of  $\text{RuO}_4$ .



Measuring this difference by a frequency counter shows the  $\text{RuO}_4$  concentration. Detection of the  $\text{RuO}_4$  concentration with higher accuracy is possible with this practical example than with one oscillator.

### **Practical Example 3:**

As shown in Figure 4, for detection of  $\text{RuO}_4$  in the liquid phase, organic membrane 3 is contacted with solution 18 of the system 15 to be measured, crystal oscillator 5 is fixed onto fixing plate 17 by an O-ring and is attached closely by a little vacuum suction from behind. Crystal oscillator 5, in contact with the liquid surface, is oscillated by network analyzer 16 in consideration of the energy loss [sic]. Here, a highly corrosion-resistant material, such as Au or Pt is used for lead wire 4.  $\text{RuO}_4$  in the liquid phase can be detected by this practical example.

### **Practical Example 4:**

Figure 5 shows the system that detects  $\text{RuO}_4$  in the liquid phase, similarly to Figure 3. Crystal oscillator 5, using Au or Pt for electrode 2 and lead wire 4, is directly immersed into solution 18 of the system 15 to be measured and is oscillated by network analyzer 16 for measurement of the weight of  $\text{RuO}_4$  in the solution by frequency counter 7.

### **Practical Example 5:**

Figure 6 is a system block diagram of the atomic fuel reprocessing plant of this invention, and Figure 7 shows the various equipment. Used atomic fuel is processed through the processes shown in the block diagram. Used atomic fuel is put in a storage pond (not shown) for storage for a considerable time and it is processed after the radioactivity of the fuel is attenuated.

In the case of fuel for a light water furnace covered with stainless steel or zircalloy, the fuel is cut into small pieces and only oxide fuel is dissolved in dissolution tank 19 and the covered tubes are removed as solid waste. The dissolution is carried out in boiling nitric acid. The fuel solution is sent to the co-evaporation process for separation of uranium and plutonium from the solution. This separation is detected by an organic catalyst, uranium and plutonium move to the organic phase and the nuclear fission product remains in the aqueous phase. This aqueous phase is sent to a high radioactivity waste-processing process.

Highly radioactive waste liquid, separated from uranium and plutonium is sent to waste liquid evaporator vessel 20 for concentration. The waste liquid is further removed from the nitric acid solution, separated from the said evaporator vessel 20, and it is sent to evaporation tower 21 for recovery of nitric acid. Then it is sent to acid-recovery purifying tower 22 where the nitric acid to be reused is purified and the recovered nitric acid is reused. Residual liquid from which a nitric acid solution is recovered is stored in a waste liquid storage tank for high- or low-level radioactive waste liquid. Numeral 23 is a high-level waste liquid storage tank. The said fuel dissolution tank 19, waste liquid evaporation vessel 20, acid recovery evaporator vessel 21, acid recovery evaporation tower 22 and waste liquid storage tank 23 contains Ru ions as nuclear fission product and corrosion is promoted on these devices so that the  $\text{RuO}_4$  detection device is provided similarly to Practical Examples 1, 2, 3 and 4.

The sensor shown in Figure 1 is used in the said  $\text{RuO}_4$  detector. All of these devices/equipment are made of austenitic stainless steel for containing the nitric acid solution, so that an  $\text{RuO}_4$  detecting sensor is provided in the nitric acid solution or nitric acid vapor.

Such provision of an  $\text{RuO}_4$  detector in each device can predict the degree of corrosion of the device and the detector enables effective corrosion prevention. Since Ru, the nuclear fission product, is radioactive, its handling is an issue and sample collection for analysis requires a special device, but in this invention, no sample collection is necessary.

#### **Effect of the invention:**

This invention enables "on-site" accurate detection of  $\text{RuO}_4$  concentration. When this method is applied to an atomic fuel reprocessing plant, the behavior of Ru is detected to improve the health of the said plant. Measures against material damage due to  $\text{RuO}_4$  can be implemented effectively too.

This invention can measure  $\text{RuO}_4$  concentration, even in a system to be measured to which vacuum is applied, so that it is suitable for processing used atomic fuel by boiling the nitric acid solution in vacuum. This invention requires no collection of specimens, so that it is suitable for  $\text{RuO}_4$  concentration detection in a radioactive environment.

Also, this invention enables more accurate "on-site"  $\text{RuO}_4$  concentration detection than the conventional and when it is applied to a fuel dissolution tank, waste liquid evaporator

vessel, waste liquid concentration vessel, waste liquid storage tank, nitric acid recovery evaporation vessel, nitric acid recovery/purification tower, etc., which could be in a more severe corrosive environment, the corrosion prevention can be effective and the corrosion problem is eliminated for safe and highly reliable operation of the plant.

#### **4. Brief explanation of the figures**

Figure 1 is a cross-section of the Ru concentration sensor of this invention. Figure 2 is an example circuit diagram of the measuring system; Figure 3 is an example of a measuring system that uses two crystal oscillators; Figure 4 is an example measuring system using two crystal oscillators; Figures 4 and 5 are an example system for the detection of  $\text{RuO}_4$  in the liquid phase; Figure 6 is a process chart of the used atomic fuel reprocessing plant of this invention and Figure 7 is an outline of the various equipments of the reprocessing plant.

- 1 - crystal plate
- 2 - electrode
- 3 - organic membrane
- 4 - lead wire
- 5 - crystal oscillator
- 6 - oscillation circuit
- 7 - frequency counter
- 8 - computer
- 9 - display
- 10 - printer
- 11 - organic membrane chamber
- 12 - D/A converter
- 13 - recorder
- 14 - electrode
- 15 - chamber to be measured
- 16 - network analyzer
- 17 - fixing plate
- 18 - solution
- 19 - solution tank
- 20 - waste liquid evaporation vessel
- 21 - acid recovery evaporation vessel
- 22 - acid recovery/refining tower
- 23 - high-level waste liquid storage tank

Figure 1

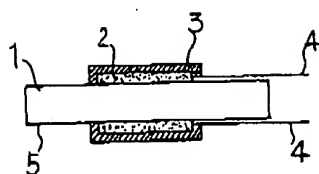


Figure 2

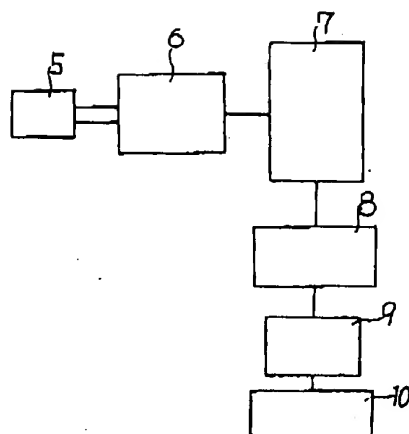


Figure 3

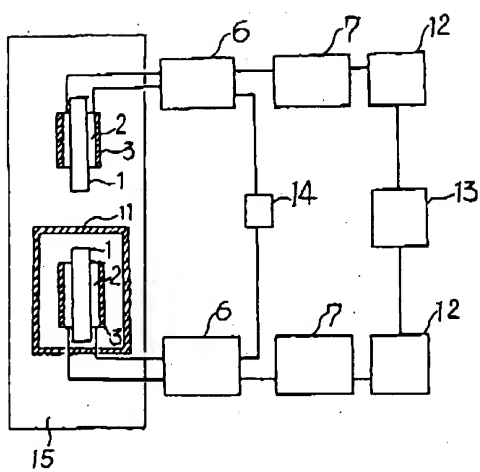


Figure 4

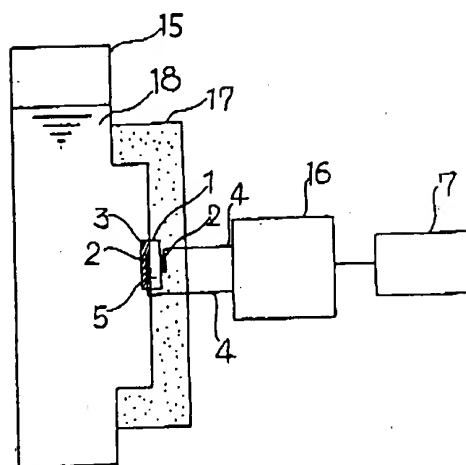
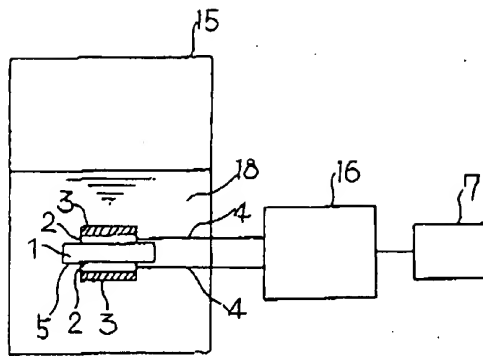
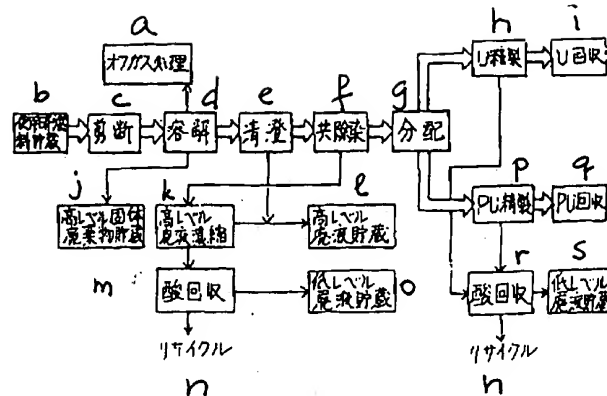


Figure 5



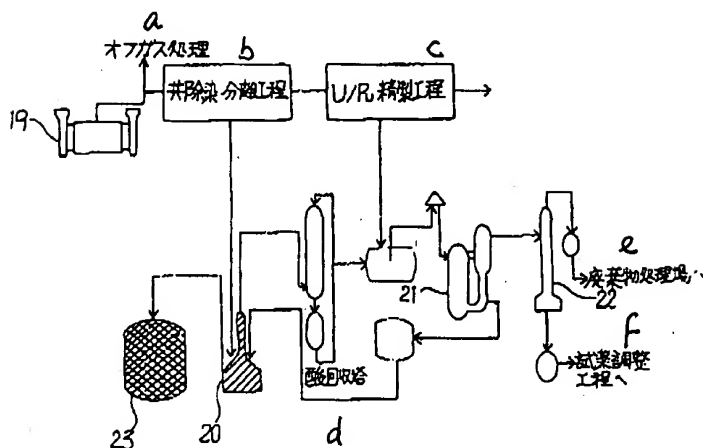
Key to Figure 6:

- a - off-gas process
- b - used fuel storage
- c - shearing
- d - milling
- e - cleaning
- f - co-decontamination
- g - distribution
- h - refining
- i - U recovery
- j - high level solid waste storage
- k - high level waste liquid concentration
- l - high level waste liquid storage
- m - acid recovery
- n - recycle
- o - low level waste liquid storage
- p - PU refining
- q - PU recovery
- r - acid recovery
- s - low level waste liquid storage



Key to Figure 7:

- a - off-gas process
- b - co-decontamination separation process
- c - U/PU refining process
- d - acid recovery tower
- e - to waste treatment
- f - to reagent adjustment process



Patent Applicant:

HITACHI SEISAKUSHO K.K.

Agent: H. NAKAMOTO

Agent: A. INOUE